

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 793 888

②1 N° d'enregistrement national : 99 06408

⑤1 Int Cl⁷ : G 02 B 1/00, G 02 F 1/15

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 20.05.99.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 24.11.00 Bulletin 00/47.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : SAINT GOBAIN VITRAGE Société
anonyme — FR.

⑦2 Inventeur(s) : BETILLE FABIEEN, GIRON JEAN
CHRISTOPHE et VERMEERSCH MARC.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : SAINT GOBAIN RECHERCHE.

⑤4 DISPOSITIF ELECTROCHIMIQUE.

⑤7 L'invention a pour objet une cible essentiellement mé-
tallique de dispositif de pulvérisation cathodique, notam-
ment assistée par champ magnétique, ladite cible
comprenant majoritairement du nickel allié à au moins un
autre élément minoritaire afin d'en diminuer ou en suppri-
mer le ferromagnétisme. Elle a aussi pour objet l'utilisation
de la cible pour fabriquer un matériau électrochrome à colo-
ration anodique en couche mince à base d'oxyde de nickel
allié.

FR 2 793 888 - A1



DISPOSITIF ELECTROCHIMIQUE

L'invention concerne des dispositifs électrochimiques, et notamment
5 les systèmes électrocommandables à propriétés optiques et/ou
énergétiques variables du type vitrage ou miroir électrochrome.

Les systèmes électrochromes, de manière connue, comportent une
couche d'un matériau électrochrome capable d'insérer réversiblement et
simultanément des ions et des électrons et dont les états d'oxydation
10 correspondant aux états insérés et désinsérés sont de coloration distincte,
un des états présentant une transmission lumineuse plus élevée que
l'autre, la réaction d'insertion ou de désinsertion étant commandée par
une alimentation électrique adéquate. Le matériau électrochrome,
usuellement à base d'oxyde de tungstène, doit ainsi être mis au contact
15 d'une source d'électrons telle qu'une couche électroconductrice
transparente et d'une source d'ions (des cations ou des anions) telle qu'un
électrolyte conducteur ionique.

Par ailleurs, il est connu que pour assurer au moins une centaine
de commutations, il doit être associé à la couche de matériau
20 électrochrome une contre-électrode capable elle aussi d'insérer de façon
réversible des ions, symétriquement par rapport à la couche de matériau
électrochrome, de sorte que, macroscopiquement, l'électrolyte apparaît
comme un simple médium des ions.

La contre-électrode doit être constituée ou d'une couche neutre en
25 coloration, ou du moins transparente ou peu colorée quand la couche
électrochrome est à l'état coloré. L'oxyde de tungstène étant un matériau
électrochrome cathodique, c'est-à-dire que son état coloré correspond
l'état le plus réduit, un matériau électrochrome anodique à base d'oxyde
de nickel ou d'oxyde d'iridium est généralement utilisé pour la contre-
30 électrode. Il a également été proposé d'utiliser un matériau optiquement
neutre dans les états d'oxydation concernés, comme par exemple l'oxyde
de cérium ou des matériaux organiques comme les polymères conducteurs
électroniques (polyaniline...) ou le bleu de prusse.

On trouvera la description de tels systèmes par exemple dans les

brevets européens EP-0 338 876, EP-0 408 427, EP-0 575 207 et EP-0 628 849.

Actuellement, on peut ranger ces systèmes dans deux catégories, selon le type d'électrolyte qu'ils utilisent :

- ↪ soit l'électrolyte se présente sous la forme d'un polymère ou d'un gel, par exemple un polymère à conduction protonique tel que ceux décrits dans les brevets européens EP-0 253 713 et EP-0 670 346, ou un polymère à conduction d'ions lithium tels que ceux décrits dans les brevets EP-0 382 623, EP-0 518 754 ou EP-0 532 408,
- ↪ soit l'électrolyte est une couche minérale, conducteur ionique mais isolant électroniquement, on parle alors de systèmes électrochromes « tout-solide ». Pour la description d'un système électrochrome « tout-solide », on pourra se reporter aux demandes de brevets européens EP-0 867 752 et EP-0 831 360.

La présente invention vise tout particulièrement l'obtention de couches de matériau électrochrome anodique à base d'oxyde de nickel susceptibles de faire partie de tels systèmes électrochromes.

Comme mentionné plus haut, l'oxyde de nickel est connu pour avoir une telle propriété, et décrit comme tel notamment dans le brevet EP-0 373 020 B1.

Ce matériau présente cependant un inconvénient : son obtention sous forme de couche mince par un procédé standard de dépôt sous vide, la pulvérisation cathodique réactive assistée par champ magnétique, pose certaines difficultés : le nickel étant ferromagnétique, en utilisant une cible de nickel standard et un aimant standard, le champ magnétique développé à la surface de la cible est faible, d'où une vitesse de dépôt faible et une exploitation médiocre de la cible.

Ce type de matériau a également été étudié dans la demande de brevet WO98/14824 : dans une application à des miroirs électrochromes y sont étudiés des oxydes de nickel alliés avec un autre métal comme le vanadium, le chrome, le manganèse, le fer ou le cobalt, cette modification de composition étant dite améliorer la fonctionnalité du miroir, lui conférer une coloration plus homogène notamment.

Cependant introduire ainsi d'autres métaux dans l'oxyde de nickel paraît entraîner des risques quant aux propriétés optiques et électrochimiques de l'oxyde de nickel. Ainsi, il est à craindre, par exemple, que l'introduction de vanadium et de chrome, dont les oxydes sont absorbants dans le visible, tend à rendre plus absorbant l'oxyde de nickel, et de fait, tend à abaisser la valeur de transmission lumineuse du système actif dans son ensemble lorsqu'il est à l'état décoloré. De même, l'introduction de manganèse, de fer et de cobalt peut tendre à abaisser la durabilité de la couche et donc du système actif dans son ensemble.

L'invention a donc pour but de remédier à ces inconvénients, en proposant notamment un nouveau mode d'obtention d'oxyde de nickel à propriété électrochrome anodique, mode d'obtention qui soit notamment plus rapide, plus rentable, plus simple de mise en œuvre, sans compromettre par ailleurs la fonctionnalité recherchée dans l'oxyde de nickel. Cette « fonctionnalité » vise notamment sa stabilité, sa durabilité de fonctionnement dans un système électrochrome, tout particulièrement de type à conduction H^+ ou Li^+ et de type « tout-solide », sa transparence à l'état décoloré, quand il se présente en couche mince.

L'invention a tout d'abord pour objet une cible essentiellement métallique de dispositif de pulvérisation cathodique, de préférence assistée par champ magnétique, notamment dans une atmosphère réactive en présence d'oxygène pour obtenir l'oxyde métallique correspondant en couche mince, ladite cible comprenant majoritairement du nickel et étant alliée à au moins un autre élément minoritaire afin d'en diminuer ou même d'en supprimer le caractère ferromagnétique, tout en préservant au mieux les propriétés optiques et/ou électrochimiques de la couche d'oxyde de nickel alliée obtenue à partir de cette cible.

En effet, l'invention fait ainsi un compromis avantageux en permettant d'obtenir par pulvérisation réactive des couches à base d'oxyde de nickel avec des vitesses bien plus élevées et une meilleure rentabilisation de cible, sans dégrader leur fonctionnalité, en ajoutant à la cible des éléments choisis judicieusement. L'effet maximal en termes de gain de productivité est atteint en supprimant complètement le caractère

ferromagnétique du nickel, mais on peut choisir de simplement le diminuer, en modulant de façon adéquate la nature chimique de l'élément ajouté et la quantité de cet élément incorporée dans la cible.

- 5 Généralement, la proportion dans l'alliage de cet ou de ces éléments minoritaire(s) reste au plus de 20% atomique par rapport à l'ensemble nickel + élément(s) minoritaire(s), de préférence notamment d'au plus 18% et par exemple entre 3 et 15%.

10 Au sens de l'invention, on comprend sous le terme « d'oxyde de nickel », de l'oxyde de nickel pouvant être à des degrés divers hydraté et/ou hydroxylé et/ou protoné (et éventuellement nitruré). De même, la stoechiométrie entre le nickel et l'oxygène peut varier généralement dans un rapport Ni/O variant entre 1 et $\frac{1}{2}$. On peut considérer que le nickel se trouve cependant généralement majoritairement au degré d'oxydation + 2.

- 15 Différentes variantes sont possibles en ce qui concerne la nature chimique de la cible, variantes alternatives ou cumulatives.

Une première variante consiste à ce que cet élément minoritaire (ci-après désigné sous le terme « d'additif » pour plus de concision) soit un métal dont l'oxyde est un matériau électrochrome à coloration anodique. Il
20 peut notamment s'agir d'au moins un des métaux suivants : Ir, Ru, Rh. Idéalement, c'est d'ailleurs tout particulièrement le cas pour l'iridium, les oxydes correspondants ont une plage de tension de fonctionnement identique ou voisine de celle de l'oxyde de nickel : loin de perturber la fonctionnalité de l'oxyde de nickel, l'additif permet de la conserver intacte
25 et même éventuellement d'augmenter sa capacité d'insertion réversible d'ions. On peut même, alors, envisager de diminuer l'épaisseur de la couche tout en gardant le même niveau de modification optique/énergétique qu'une couche d'oxyde de nickel plus épaisse.

Une seconde variante consiste à ce que l'additif soit un métal dont
30 l'oxyde est un matériau électrochrome à coloration cathodique. Il peut notamment s'agir d'au moins un des métaux suivants : Mo, W, Re, Sn, In, Bi. Cela peut paraître paradoxal et susceptible d'engendrer des perturbations que d'introduire ainsi dans l'oxyde de nickel un tel matériau. En fait, il s'est avéré que les oxydes des métaux précités

présentent des capacités d'insertion ionique cathodique dans des plages de tension de fonctionnement bien en dehors des potentiels atteints par l'oxyde de nickel utilisé comme matériau électrochrome anodique. En conséquence, ces additifs qu'on retrouve effectivement sous forme oxydée dans l'oxyde de nickel sont inertes et restent incolores quand l'oxyde de nickel subit des variations de coloration par mise sous tension ; ces additifs se trouvent neutralisés lorsque le système actif est en fonctionnement et ne viennent pas réduire son niveau de transmission lumineuse à l'état décoloré. Par contre, leur présence tend à diminuer la capacité d'insertion ionique de la couche dans son ensemble, et on peut alors, si nécessaire, augmenter un peu son épaisseur pour compenser ce phénomène, mesure également envisageable pour toutes les variantes suivantes.

Une troisième variante consiste en ce que l'additif soit en un métal, un alcalino-terreux ou un semi-conducteur dont l'oxyde hydraté et/ou hydroxylé est conducteur protonique. Il peut s'agir notamment d'au moins un des éléments suivants : Ta, Zn, Zr, Al, Si, Sb, U, Be, Mg, Ca, Y. Ces matériaux sous forme oxydée n'ont pas de propriétés électrochromes notables. En revanche, ils sont connus pour pouvoir servir de matériau apte à servir d'électrolyte conducteur protonique dans des systèmes électrochromes : s'ils ne favorisent pas intrinsèquement la propriété électrochrome de l'oxyde de nickel, ils n'ont en tout cas pas d'impact négatif sur sa fonctionnalité et tendent plutôt à favoriser la stabilité de l'hydroxylation/hydratation éventuellement recherchées pour l'oxyde de nickel. A noter évidemment que cette variante vise essentiellement les systèmes électrochromes fonctionnant par insertion réversible de protons H^+ .

Une quatrième variante consiste à ce que l'additif soit un élément dont l'oxyde est hygroscopique, caractéristique là encore intéressante quand est concerné un système électrochrome fonctionnant en insertion/désinsertion ionique, et tout particulièrement cationique du type protonique. Il s'agit typiquement d'alcalins, notamment Li, Na, K, Rb, Cs. Sous forme oxydée dans l'oxyde de nickel, il s'est avéré que ces matériaux

amélioreraient la stabilité de l'oxyde de nickel quand il jouait le rôle de matériau électrochrome anodique dans un système électrochrome, tout particulièrement quand l'oxyde de nickel était hydraté/hydroxylé, vraisemblablement en favorisant la rétention de l'eau contenue dans la couche.

Les modes de réalisation préférés de la cible de l'invention sont les alliages Ni/Si, Ni/Al, Ni/Sn, Ni/W, Ni/Zn, Ni/Ta et Ni/Y, les trois premiers alliages étant les moins coûteux à fabriquer. La fabrication des cibles d'alliages se fait de façon connue dans ce domaine de dépôt sous vide, par exemple par frittage à chaud des poudres de métal à allier. Sont données ci-dessous des indications sur les proportions atomiques de certains des additifs par rapport à l'ensemble de l'alliage considéré, proportions ajustées de façon à ce que le ferromagnétisme de la cible soit complètement supprimé :

- pour un alliage Ni/W, il est nécessaire de prévoir environ 7% atomique de tungstène W,
- pour un alliage Ni/Zn, il est nécessaire de prévoir environ 18% atomique de zinc Zn,
- pour un alliage Ni/Ta, il est nécessaire de prévoir environ 9% atomique de tantale Ta,
- pour un alliage Ni/Sn, il est nécessaire de prévoir environ 8% atomique d'étain Sn,
- pour un alliage Ni/Si, il est nécessaire de prévoir environ 10% atomique de silicium Si,
- pour un alliage Ni/Y, il est nécessaire de prévoir environ 3% atomique d'yttrium Y.

Cependant, comme mentionné plus haut, on peut aussi choisir d'ajouter au nickel un taux d'additif inférieur à celui qui serait nécessaire pour supprimer complètement son ferromagnétisme, par exemple pour limiter le coût de fabrication de la cible et/ou limiter la baisse éventuelle de fonctionnalité de la couche d'oxyde de nickel alliée obtenue.

L'invention a également pour objet le procédé de fabrication d'une couche mince à base d'oxyde de nickel allié, éventuellement hydraté et/ou

hydroxylé et/ou protoné et/ou nitruré, et qui utilise la technique de pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique en atmosphère réactive oxydante à partir de la cible décrite plus haut.

- 5 L'invention a également pour objet l'utilisation de ce procédé pour fabriquer un matériau électrochrome anodique en couche mince à base dudit oxyde.

L'invention a également pour objet le dispositif électrochimique comportant au moins un substrat porteur muni d'un empilement de
10 couches fonctionnelles dont au moins une couche électrochimiquement active susceptible d'insérer réversiblement et simultanément des ions du type H^+ , Li^+ , OH^+ et des électrons, ladite couche étant à base dudit oxyde.

Cet oxyde peut être obtenu à partir de cibles dont la composition a été définie dans les quatre variantes exposées plus haut. On peut
15 d'ailleurs noter qu'en règle générale la proportion atomique du ou des additifs par rapport au nickel dans l'alliage de la cible est généralement voisine de la proportion atomique de l'additif par rapport au nickel dans la couche d'oxyde obtenue à partir de la cible considérée.

Ainsi, la couche peut être à base d'oxyde de nickel éventuellement
20 hydraté/hydroxylé et/ou nitruré allié à au moins un additif dont l'oxyde est un matériau électrochrome anodique comme Ir, Ro, Rh, ou allié à au moins un métal dont l'oxyde est un matériau électrochrome cathodique, comme Mo, W, Re, Sn, In, Bi, ou allié à au moins un métal alcalino-terreux ou semi-conducteur dont l'oxyde hydraté et/ou hydroxylé est un
25 conducteur protonique comme Ta, Zn, Zr, Al, Si, Sb, U, Mg, La, Y. Enfin, il peut être allié à un additif dont l'oxyde est hygroscopique comme un alcalin tel que Li, Na, K, Rb, Cs.

A noter ici que le terme « allié » a le sens suivant : l'additif en question se trouve associé à l'oxyde de nickel sous forme d'oxyde. Cet
30 oxyde peut se trouver sous la forme d'une matrice faite de microdomaines d'oxyde de nickel au sein de laquelle se trouve des microdomaines à base de l'oxyde de l'additif en question. On peut également être en présence d'un véritable oxyde mixte, dans lequel des atomes de nickel sont substitués par des atomes de l'additif en question.

Des modes de réalisation préférés sont NiSi_xO_y , NiAl_xO_y , NiSn_xO_y , NiW_xO_y , NiZn_xO_y , NiTa_xO_y , NiY_xO_y .

On peut noter aussi que les couches obtenues peuvent être hydratées et/ou hydroxylées et/ou protonées et/ou nitrurées, et que le contrôle du degré d'hydratation, de protonation et/ou d'hydroxylation et/ou de nitruration de la couche se fait notamment en réglant de manière appropriée les paramètres de dépôt par pulvérisation cathodique, par exemple en adaptant la composition de l'atmosphère réactive lors du dépôt (comme cela était envisagé notamment pour les couches d'électrolyte dans le brevet EP-O 831 360). L'atmosphère réactive peut notamment contenir une certaine quantité de molécules dont au moins un des atomes est de l'azote.

Enfin l'invention a également pour objet l'utilisation de ces dispositifs électrochimiques pour qu'ils fassent partie de vitrages électrochromes. Ces vitrages peuvent équiper des bâtiments en tant que vitrages extérieurs ou de cloisons internes ou dans des portes vitrées. Ils peuvent équiper aussi tout moyen de locomotion comme des trains, bateaux, avions, voitures, camions, comme vitrages latéraux, toit-auto, etc... Ils peuvent aussi servir dans des vitrages d'écran de visualisation comme des écrans d'ordinateur ou de télévision, écran tactile, dans des lunettes, des objectifs d'appareils photographiques, des protections de panneaux solaires. On peut aussi les utiliser en tant que miroir, par exemple pour faire des rétroviseurs de véhicule anti-éblouissement (en épaississant suffisamment l'une des couches électroconductrices et/ou en ajoutant un revêtement opacifiant). On peut aussi les utiliser pour faire des dispositifs de stockage d'énergie du type pile, batterie.

D'autres détails et caractéristiques avantageuses de l'invention ressortent ci-après de différents modes de réalisation non limitatifs.

Les exemples qui suivent sont des vitrages électrochromes dits « tout-solide ».

EXEMPLE 1 COMPARATIF

Le vitrage présente la séquence suivante :

Verre ⁽¹⁾ / SnO_2 :F ⁽²⁾ / NiO_xH_y ⁽³⁾ / WO_3 ⁽⁴⁾ / Ta_2O_5 ⁽⁵⁾ / H_xWO_3 ⁽⁶⁾ / ITO ⁽⁷⁾

4mm / 300 nm 200 nm 100 nm 100 nm 250 nm 150 nm

- ↳ Le verre (1) est un verre plan silico-sodo-calcique clair standard,
- ↳ La couche (2) en oxyde d'étain dopé au fluor est la première couche
- 5 électroconductrice transparente obtenue de façon connue par CVD,
- ↳ La couche (3) en NiO_xH_y est la contre-électrode, le matériau électrochrome anodique du système, obtenue par pulvérisation cathodique en présence d'une atmosphère réactive $\text{Ar}/\text{O}_2/\text{H}_2$ à partir d'une cible de nickel à environ 99,95% atomique de nickel ;
- 10 ↳ La couche (4) en WO_3 , (5) en Ta_2O_5 formant l'électrolyte, sont déposées de façon connue par pulvérisation cathodique à partir de cible de W et de Ta , (notamment conformément à l'enseignement du brevet EP – 867 752).
- ↳ La couche (6) en H_xWO_3 est la couche de matériau électrochrome cathodique. Elle est déposée de façon connue par pulvérisation réactive à
- 15 partir d'une cible de tungstène.
- ↳ La couche (7) en oxyde d'indium dopé à l'étain est la seconde couche électroconductrice transparente, déposée également de façon connue par pulvérisation cathodique à partir d'une cible d'alliage d'indium et d'étain.

20 Ce vitrage fonctionne par transfert de protons d'une couche électrochrome à l'autre, par modification de la différence de potentiel générée aux bornes du vitrage de façon appropriée.

La couche (3) en NiO_xH_y est obtenue de façon difficile. Sa vitesse de dépôt n'est que de 4 nm.m/minute. La cible n'est pas utilisée régulièrement (son taux d'utilisation est inférieur à 5%).

25 **EXEMPLE 2 SELON L'INVENTION**

Il consiste à remplacer la couche (3) en NiO_xH_y par une couche 3a en $\text{NiSi}_z\text{O}_x\text{H}_y$ de 250 nm d'épaisseur, obtenue par pulvérisation cathodique en atmosphère réactive $\text{Ar}/\text{O}_2/\text{H}_2$ à partir d'une cible en alliage Ni/Si dans une proportion atomique d'environ 10 % de Si par rapport à Ni + Si.

30 **EXEMPLE 3 SELON L'INVENTION**

Il consiste à remplacer la couche (3) en NiO_xH_y par une couche 3b en $\text{NiW}_z\text{O}_x\text{H}_y$ de 250 nm d'épaisseur, obtenue comme précédemment mais à partir d'une cible en alliage Ni/W dans une proportion atomique de W par rapport à Ni + W d'environ 7 %.

Le tableau 1 ci-dessous indique les vitesses v de dépôt des couches à base d'oxyde de nickel obtenues conformément aux trois exemples précédents, vitesses exprimées en nm.m/minute (pour un dépôt à 3,5

5 W/cm²) :

| | V |
|-----------------------------|----|
| Exemple 1 comparatif | 4 |
| Exemple 2 | 20 |
| Exemple 3 | 25 |

Tableau 1

Les verres revêtus des couches décrites plus haut sont munis d'amenés de courant reliés de façon connue à un générateur de tension. Ils sont ensuite feuilletés à un second verre identique au premier par l'intermédiaire d'une feuille de polyuréthane de 1,25 mm d'épaisseur.

Les trois vitrages feuilletés ont ensuite subi un cycle de coloration/décoloration (coloration en imposant aux bornes une tension d'environ -1, 2 V, et décoloration en imposant aux bornes une tension d'environ 0,8 V). Ont été mesurés ensuite les valeurs de transmission lumineuse T_L en %, de a^* et b^* dans le système de colorimétrie (L , a^* , b^*) en transmission lumineuse, et de transmission énergétique T_E en % (référence pour les mesures de T_L : illuminant D_{65}), et ceci quand les vitrages sont colorés (« coloration ») puis décolorés (« décoloration »). Le tableau 2 ci-dessous regroupe toutes ces données pour les trois vitrages :

| | | T_L | a^* | b^* | T_E |
|------------------|--------------|-------|-------|-------|-------|
| Exemple 1 | coloration | 13,6% | -3,8 | -2,9 | 10,2% |
| | décoloration | 80,0% | -2,4 | 7,2 | 67,2% |
| Exemple 2 | coloration | 14,3% | -3,5 | -3,0 | 11,2% |
| | décoloration | 79,2% | -2,9 | 5,4 | 66,8% |

| | | | | | |
|------------------|--------------|-------|------|------|-------|
| Exemple 3 | coloration | 12,2% | -3,0 | -3,5 | 9,8% |
| | décoloration | 80,5% | -2,3 | 5,6 | 67,9% |

Tableau 2

De ces données on peut vérifier que les modifications apportées au
5 matériau électrochrome à base d'oxyde de nickel n'en affectent pas les
performances : les gammes de transmission lumineuse et transmission
énergétiques atteintes avec les exemples 2 et 3 selon l'invention sont
quasiment identiques à celles de l'exemple comparatif 1, et l'aspect
colorimétrique en transmission n'est pas non plus significativement
10 modifié. Par contre, les vitesses de dépôt des couches à base d'oxyde de
nickel selon l'invention sont au moins cinq fois plus élevées que la vitesse
de dépôt d'une couche à base d'oxyde de nickel standard.

REVENDECATIONS

1. Cible essentiellement métallique de dispositif de pulvérisation cathodique, notamment assisté par champ magnétique, ladite cible
5 comprenant majoritairement du nickel, **caractérisée en ce que** le nickel est allié à au moins un autre élément minoritaire afin d'en diminuer ou d'en supprimer le caractère ferromagnétique.

2. Cible selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** la proportion dans l'alliage dudit ou desdits éléments est d'au plus 20%
10 atomique, notamment d'au plus 18%, de préférence comprise entre 3 et 15%.

3. Cible selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** l'élément minoritaire est un métal dont l'oxyde est un matériau électrochrome à coloration anodique.

15 4. Cible selon la revendication 3, **caractérisée en ce que** l'élément minoritaire est choisi parmi Ir, Ru, Rh.

5. Cible selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** l'élément minoritaire est un métal dont l'oxyde est un matériau électrochrome à coloration cathodique.

20 6. Cible selon la revendication 5, **caractérisée en ce que** le métal est choisi parmi Mo, W, Re, Sn, In, Bi.

7. Cible selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** l'élément minoritaire est un métal ou un alcalino-terreux ou un semi-conducteur dont l'oxyde hydraté ou hydroxylé est conducteur
25 protonique.

8. Cible selon la revendication 7, **caractérisée en ce que** l'élément minoritaire est choisi Ta, Zn, Zr, Al, Si, Sb, U, Be, Mg, Ca, Y.

9. Cible selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** l'élément minoritaire est un élément dont l'oxyde est
30 hygroscopique, du type alcalin.

10. Cible selon la revendication 9, **caractérisée en ce que** l'élément dont l'oxyde est hygroscopique est choisi parmi Li, Na, K, Rb, Cs.

11. Cible selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée**

en ce qu'elle est en alliage Ni/Si, Ni/Al, Ni/Sn, Ni/W, Ni/Zn, Ni/Ta ou Ni/Y.

12. Procédé de fabrication d'une couche mince à base d'oxyde de nickel alliée, éventuellement hydratée/hydroxylée ou protonée et/ou nitrurée, par pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique en atmosphère réactive oxydante, **caractérisé en ce qu'il** utilise la cible selon l'une des revendications précédentes.

13. Utilisation du procédé selon la revendication 12 pour fabriquer un matériau électrochrome à coloration anodique en couche mince à base d'oxyde de nickel allié, éventuellement hydraté/hydroxylé et/ou protoné et/ou nitruré.

14. Dispositif électrochimique comportant au moins un substrat porteur muni d'un empilement de couches fonctionnelles dont au moins une couche électrochimiquement active susceptibles d'insérer réversiblement et simultanément des ions du type H^+ , Li^+ , OH^- et des électrons, **caractérisé en ce que** ladite couche électrochimiquement active est à base d'oxyde de nickel alliée obtenue par le procédé selon la revendication 12 et/ou à partir de la cible selon l'une des revendications 1 à 11.

15. Dispositif électrochimique comportant au moins un substrat porteur muni d'un empilement de couches fonctionnelles dont au moins une couche électrochimique active susceptible d'insérer réversiblement et simultanément des ions du type H^+ , OH^- , Li^+ et des électrons, **caractérisé en ce que** ladite couche est à base d'oxyde de nickel, éventuellement hydraté et/ou hydroxylé et/ou protoné et/ou nitruré allié à au moins un élément minoritaire sous forme d'un métal dont l'oxyde est un matériau électrochrome anodique, notamment choisi parmi au moins des métaux suivants : Ir, Ru, Rh.

16. Dispositif électrochimique comportant au moins un substrat porteur muni d'un empilement de couches fonctionnelles dont au moins une couche électrochimiquement active susceptible d'insérer réversiblement et simultanément des ions du type H^+ , OH^- , Li^+ et des électrons, **caractérisé en ce que** ladite couche est à base d'oxyde de

nickel, éventuellement hydraté et/ou hydroxylé et/ou protoné et/ou nitruré, allié à au moins un élément minoritaire sous forme d'un métal dont l'oxyde est un matériau électrochrome cathodique, notamment choisi parmi un au moins des métaux suivants : Mo, W, Re, Sn, In, Bi.

- 5 17. Dispositif électrochimique comportant au moins un substrat porteur muni d'un empilement de couches fonctionnelles dont au moins une couche électrochimiquement active susceptible d'insérer réversiblement et simultanément des ions du type H^+ , OH^- , Li^+ et des électrons, **caractérisé en ce que** ladite couche électrochimiquement
- 10 active est à base d'oxyde de nickel, éventuellement hydraté et/ou hydroxylé et/ou protoné et/ou nitruré, allié à au moins un élément minoritaire sous forme d'un métal ou d'un alcalino-terreux ou un semi-conducteur dont l'oxyde hydraté et/ou hydroxylé est un conducteur protonique, notamment choisi l'un au moins des éléments suivants : Ta,
- 15 Zn, Zr, Al, Si, Sb, U, Be, Mg, Ca, Y.

18. Dispositif électrochimique comportant au moins un substrat porteur muni d'un empilement de couches fonctionnelles dont au moins une couche électrochimiquement active susceptible d'insérer réversiblement et simultanément des ions du type H^+ , OH^- , Li^+ et des
- 20 électrons, **caractérisé en ce que** ladite couche électrochimiquement active est à base d'oxyde de nickel, éventuellement hydraté et/ou hydroxylé et/ou nitruré, allié à au moins un élément dont l'oxyde est hygroscopique, du type alcalin, notamment choisi parmi un au moins des métaux suivants : Li, Na, K, Rb, Cs.

- 25 19. Dispositif électrochimique selon l'une des revendications 16 ou 17, **caractérisé en ce que** la couche à base d'oxyde de nickel est sous forme $NiSi_xO_y$, $NiAl_xO_y$, $NiSn_xO_y$, NiW_xO_y , $NiZn_xO_y$, NiT_xO_y , NiY_xO_y .

20. Utilisation du dispositif électrochimique selon l'une des revendications 14 à 19 pour faire partie de vitrages électrochromes,
- 30 notamment pour bâtiment ou moyens de locomotion du type train, avion, voiture, pour faire partie d'écrans de visualisation, ou pour faire partie de miroirs électrochromes du type rétroviseur de véhicule.

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | Revendications concernées de la demande examinée |
|---|---|--|
| Catégorie | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes | |
| X, D | DE 196 40 515 A (FLACHGLAS AG) 9 avril 1998 (1998-04-09) | 1, 2, 12-14, 20 |
| A | * revendications 1, 15, 16; exemples 2, 3 * | 15-19 |
| X | US 4 094 761 A (WILSON RICHARD W) 13 juin 1978 (1978-06-13) | 1, 2, 5, 6, 11, 12 |
| A | * colonne 3, ligne 11 - ligne 23; figure 2 * | 16 |
| X | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 14, 31 décembre 1998 (1998-12-31) & JP 10 251848 A (JAPAN ENERGY CORP), 22 septembre 1998 (1998-09-22) | 1, 2, 7, 8, 11, 12 |
| A | * abrégé * | 17 |
| A | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 01, 30 janvier 1998 (1998-01-30) & JP 09 249962 A (TOSHIBA CORP), 22 septembre 1997 (1997-09-22) * abrégé * | 9, 10, 18 |
| | | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (art. CL.7) |
| | | C23C 602F |
| Date d'achèvement de la recherche | | Examineur |
| 16 mars 2000 | | Patterson, A |
| CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES | | |
| <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou antériorité-priorité technologique général O : divulgation non-écrite P : document intermédiaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons</p> <p>& : membre de la même famille, document correspondant</p> | | |